

**BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND**

10/537471



REC'D 24 FEB 2004

WIPO PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED  
BUT NOT IN COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 59 769.3

**Anmeldetag:** 19. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Kodak Polychrome Graphics GmbH,  
Osterode am Harz/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung negativ arbeitender  
Lithographie-Druckplattenvorläufer mit einer  
Diazoharz enthaltenden Beschichtung

**IPC:** G 03 F 7/004

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

Kodak Polychrome Graphics GmbH  
Case: KPG Inv. 01228  
u.Z.: G 3116 DE

19. Dez. 2002

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NEGATIV ARBEITENDER  
LITHOGRAPHIE-DRUCKPLATTENVORLÄUFER MIT EINER DIAZOHARZ  
ENTHALTENDEN BESCHICHTUNG

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung negativ arbeitender Lithographie-Druckplattenvorläufer mit einer Diazoharz enthaltenden Beschichtung. Die Erfindung betrifft außerdem eine Zusammensetzung zur Verwendung bei diesem Verfahren sowie Druckplattenvorläufer, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten, wobei ein Film auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht wird. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle belichtet. Alternativ kann die Platte auch ohne Film digital z.B. mit einem UV-Laser belichtet werden. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so

lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht erreicht, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der von Licht nicht erreichte Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Es sind viele unterschiedliche Zusammensetzungen für die lichtempfindliche Schicht von negativ arbeitenden Vorläufern von Lithographie-Druckplatten beschrieben worden. In diesem Zusammenhang ist z.B. seit langem die Verwendung von negativ arbeitenden Diazoharzen in der lichtempfindlichen Schicht bekannt.

DE-C-3627585 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplatten durch Aufbringen eines negativ arbeitenden lichtempfindlichen Gemisches, enthaltend ein Diazoharz, auf einen Träger. Das aufzubringende lichtempfindliche Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel 10-100 Gew% 1-Methoxy-2-propanol enthält.

In DE-C-3807406 wird für ein solches Verfahren ein Lösungsmittelgemisch aus mindestens 10 Gew% 1-Methoxy-2-propanol, 2-50 Gew% Methyllactat, einem amingruppenfreien polaren Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 50-100°C und einer Dielektrizitätskonstante bei 20°C von mindestens 5,5 und einem weiteren Lösungsmittel verwendet.

DE-A-3924812 beschreibt ein Lösungsmittelgemisch für lichthärtbare Zusammensetzungen. Dieses Lösungsmittelgemisch besteht aus (a) einem Gemisch aus (i) einem polaren Lösungsmittel (ausgewählt aus Wasser und C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Alkanol), (ii) einem Monoalkylether oder Alkyletherester eines C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> Glykols und (iii) einem Lösungsmittel (ausgewählt aus aliphatischem Keton, einem Alkansäure- oder Hydroxyalkansäurealkylester und einem cyclischen Ether (jeweils mit einem Siedepunkt im Bereich von 60-160°C) und (b) 0,1-8 Gew% eines Lösungsmittels, dessen Siedepunkt höher liegt als der Siedepunkt jedes einzelnen unter (a) aufgeführten Lösungsmittels.

DE-A-4212081 offenbart ein Verfahren zur Herstellung negativ arbeitender Offset-Druckplatten, wobei für die Beschichtung Diacetonalkohol als Lösungsmittel verwendet wird.

Die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches, enthaltend (a) mindestens 2 % eines Monoethers von Diethylenglykol und (b) andere Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 200°C für negativ arbeitende Gemische wird in DE-A-3938788 beschrieben.

In DE-A-3705342 wird eine positiv arbeitende Zusammensetzung offenbart, die als Lösungsmittel ein Gemisch aus Methylethylketon, Propylenglykolmonomethylether und Diethylenglykoldimethylether verwendet.

In EP-A-851297 und EP-A-851298 sind lichtempfindliche Zusammensetzungen für Walzenbeschichtung offenbart. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch von Propylenglykolalkylethern und/oder Propylenglykoldiacetat mit anderen Lösungsmitteln bzw. ein Lösungsmittel, enthaltend maximal 20 Gew% Propylenglykol und/oder Dipropylenglykol, eingesetzt.

Die US-Anmeldung 2001/0008739 beschreibt positiv arbeitende Photoresistzusammensetzungen, die (a) mindestens ein Lösungsmittel, ausgewählt aus Propylenglykolmonomethyletheracetat und Propylenglykolmonomethyletherpropionat, und (b) mindestens ein Lösungsmittel, ausgewählt aus Propylenglykolmonomethylether und Ethoxyethylpropionat, enthalten.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von negativ arbeitenden lichtempfindlichen Elementen bereitzustellen, das gute Beschichtungskosmetik mit hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten ermöglicht und auch noch ausgezeichnete Eigenschaften der strahlungsempfindlichen Elemente liefert, wenn die verwendete Beschichtungslösung vor dem Auftragen nicht frisch hergestellt worden ist. Außerdem sollten die verwendeten Lösungsmittel im Hinblick auf Umwelt- und Gesundheitsprobleme unbedenklich sein sowie keine hohen Kosten zur Folge haben.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines strahlungsempfindlichen Gemisches, welches in so einem Verfahren verwendet werden kann.

Die erste Aufgabe wird gelöst von einem Verfahren, umfassend:

- (1) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers,
- (2) Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung auf den Träger mittels Schlitzbeschichtungsanlage, wobei die strahlungsempfindliche Zusammensetzung umfasst:

- (a) mindestens ein negativ arbeitendes Diazoharz,
  - (b) mindestens ein in einer alkalischen Lösung lösliches oder quellbares Polymer mit Carboxylgruppen,
  - (c) ein Lösungsmittelgemisch, umfassend:
    - (i) 2-9,9 Gew% 1-Methoxy-2-propanol,
    - (ii) 20-50 Gew% mindestens eines Ketons mit einem Siedepunkt unter 130°C,
    - (iii) 20-60 Gew% mindestens eines Alkanols mit einem Siedepunkt unter 120°C, und
    - (iv) 10 bis 30 Gew% Ethyllactat und
  - (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, ausgewählt aus Stabilisatorsäuren, Färbemitteln, Weichmachern, oberflächenaktiven Substanzen, Dickungsmitteln und Belichtungsindikatoren,
- und

### (3) Trocknen.

Bei der Herstellung von Druckplattenformvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Druckplatten verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

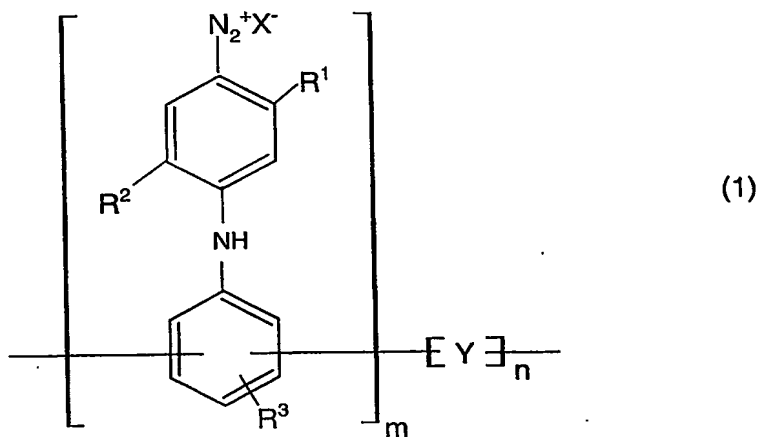
Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Aufrauung durch Bürsten im trockenen Zustand, oder

Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. einem Salzsäureelektrolyten, und gegebenenfalls einer anodischen Oxidation, unterworfen.

Außerdem kann zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauhten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, Alkali- oder Erdalkali-hexafluorozirkonat, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck "Träger" auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z.B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Die auf den Träger aufzubringende Zusammensetzung umfasst mindestens ein negativ arbeitendes Diazoharz, vorzugsweise eines der Formel (1)



In Formel (1) bedeuten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest (vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ) oder einen Alkoxyrest (vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ). Vorzugsweise ist  $\text{R}^1$  H oder  $-\text{OCH}_3$ , besonders bevorzugt  $-\text{OCH}_3$ ;  $\text{R}^2$  ist vorzugsweise H oder  $-\text{OCH}_3$ , besonders bevorzugt H.

$\text{R}^3$  wird ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest (vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ), einem Alkoxyrest (vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , besonders bevorzugt

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), und dem Rest -COOR, wobei R ein Alkylrest (vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) oder Arylrest (vorzugsweise Phenyl) ist. Es ist bevorzugt, dass R<sup>3</sup> H- ist.

X<sup>-</sup> ist ein organisches oder anorganisches Anion. Beispiele geeigneter Anionen sind Dihydrogenphosphat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Hexafluoroarsenat, Tetrafluoroborat und aromatische Sulfonate, wie 4-Tolylsulfonat und Mesitylsulfonat.

Y ist eine Spacergruppe, die durch Co-Kondensation einer monomeren Diazoverbindung mit einer Verbindung ausgewählt aus aliphatischen Aldehyden, aromatischen Aldehyden, Phenolethern, aromatischen Thioethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Heterocyclen und organischen Säureamiden, in das Diazoharz eingebracht wird. Beispiele für Y sind -CH<sub>2</sub>- und -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-.

m/n ist 0,5 bis 2, bevorzugt 0,9 bis 1,1 und besonders bevorzugt 1.

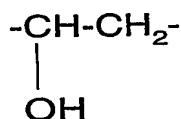
Für die Herstellung des Diazoharzes verwendbare monomere Diazoverbindungen umfassen z.B. 4-Diazodiphenylamin, 4'-Hydroxy-4-diazodiphenylamin, 4'-Methoxy-4-diazodiphenylamin, 4'-Ethoxy-4-diazodiphenylamin, 4'-n-Propoxy-4-diazodiphenylamin, 4'-i-Propoxy-4-diazodiphenylamin, 4'-Methyl-4-diazodiphenylamin, 4'-Ethyl-4-diazodiphenylamin, 4'-n-Propyl-4-diazodiphenylamin, 4'-i-Propyl-4-diazodiphenylamin, 4'-n-Butyl-4-diazodiphenylamin, 4'-Hydroxymethyl-4-diazodiphenylamin, 4'-β-Hydroxyethyl-4-diazodiphenylamin, 4'-γ-Hydroxypropyl-4-diazodiphenylamin, 4'-Methoxymethyl-4-diazodiphenylamin, 4'-Ethoxymethyl-4-diazodiphenylamin, 4'-β-Methoxyethyl-4-diazodiphenylamin, 4'-β-Ethoxyethyl-4-diazodiphenylamin, 4'-Carbomethoxy-4-diazodiphenylamin, 4'-Carboxyethoxy-4-diazodiphenylamin, 4'-Carboxy-4-diazodiphenylamin, 4-Diazo-3-methoxydiphenylamin, 4-Diazo-2-methoxydiphenylamin, 2'-Methoxy-4-diazodiphenylamin, 3-Methyl-4-diazodiphenylamin, 3-Ethyl-4-diazodiphenylamin, 3'-Methyl-4-diazodiphenylamin, 3-Ethoxy-4-diazodiphenylamin, 3-Hexyloxy-4-diazodiphenylamin, 3-β-Hydroxyethoxy-4-diazodiphenylamin, 2-Methoxy-5'-methyl-4-diazodiphenylamin, 4-Diazo-3-methoxy-6-methyldiphenylamin, 3,3'-Dimethyl-4-diazodiphenylamin, 3'-n-Butoxy-4-diazodiphenylamin, 3,4'-Dimethoxy-4-diazodiphenylamin, 2'-Carboxy-4-diazodiphenylamin, 4-Diazodiphenyl-ether, 4'-Methoxy-4-diazodiphenyl-ether, 4'-Methyl-4-diazodiphenyl-ether, 3,4'-Dimethoxy-4-diazodiphenyl-ether, 4'-Carboxy-4-diazodiphenyl-ether, 3,3'-Dimethyl-4-diazodiphenyl-ether, 4-Diazodiphenyl-sulfid, 4'-Methyl-4-diazodiphenyl-sulfid und 4'-Methyl-2,5-dimethoxy-4-diazodiphenyl-sulfid, sind aber nicht darauf beschränkt.

Bevorzugte Reaktionspartner für die Diazoverbindungen sind z.B. Formaldehyd, 4,4'-Bis-Methoxy-methyldiphenylether, Acetaldehyde, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Benzaldehyd, sind aber nicht darauf beschränkt. Besonders bevorzugt sind Formaldehyd und 4,4'-Bis-Methoxy-methyldiphenylether. Die Herstellungsbedingungen für die Diazoharze sind dem Fachmann hinlänglich bekannt; es sei an dieser Stelle beispielhaft auf US-A-3849392 verwiesen.

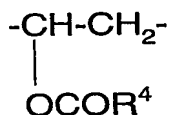
Besonders bevorzugte Diazoharze sind solche, die durch Co-Kondensation 1 mol 4,4'-Bis-Methoxymethyldiphenylether und 3-Methoxydiphenylamin-4-diazoniumsalz hergestellt wurden.

Erfindungsgemäß enthalten die Beschichtungslösungen außerdem mindestens ein in einer alkalischen Lösung lösliches oder quellbares Polymer mit Carboxylgruppen. Bevorzugt sind Polyvinylacetale mit Carboxylgruppen und insbesondere ein Polyvinylacetal das die folgenden Struktureinheiten A, B, C und D umfasst:

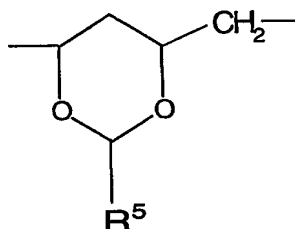
(A)



(B)

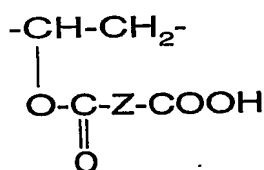


(C)

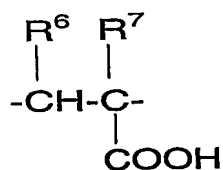


wobei D mindestens eine Einheit, ausgewählt aus D-1, D-2, D-3 und D-4 ist:

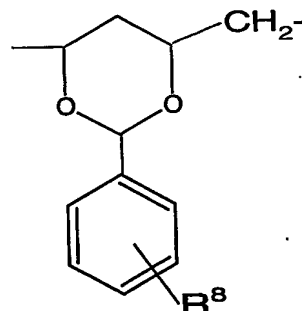
(D-1)



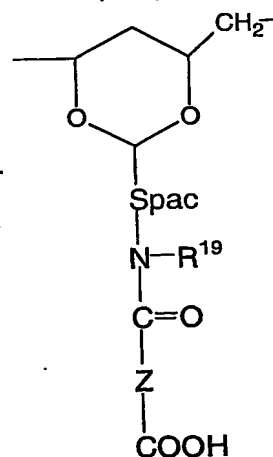
(D-2)



(D-3)



(D-4)





worin

$R^4$  für H oder  $C_1$ - $C_4$  Alkyl steht (vorzugsweise H,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ , besonders bevorzugt  $-CH_3$ ),

$R^5$  für H oder  $C_1$ - $C_{18}$  Alkyl (vorzugsweise  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-(CH_2)_2CH_3$ , besonders bevorzugt  $-CH_3$  und  $-(CH_2)_2CH_3$ ),

$R^6$  für H oder  $C_1$ - $C_4$  Alkyl (vorzugsweise H,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ , besonders bevorzugt H),

$R^7$  für H oder  $C_1$ - $C_4$  Alkyl (vorzugsweise H,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ , besonders bevorzugt H),

$R^8$  für  $-COOH$ ,  $-(CH_2)_a-COOH$ ,  $-O-(CH_2)_a-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$  oder  $-PO_4H_2$  steht (vorzugsweise  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ , besonders bevorzugt  $-COOH$ ), und

a eine ganze Zahl von 1 bis 8 (vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 1) ist.

Z wird ausgewählt aus



wobei k eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, jedes  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_6$  (vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ ) Alkylrest ausgewählt wird (wenn  $k > 1$  ist müssen nicht alle  $R^9$  gleich sein und genauso müssen nicht alle  $R^{10}$  gleich sein), und

$R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_6$  (vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ ) Alkylrest oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest bilden.

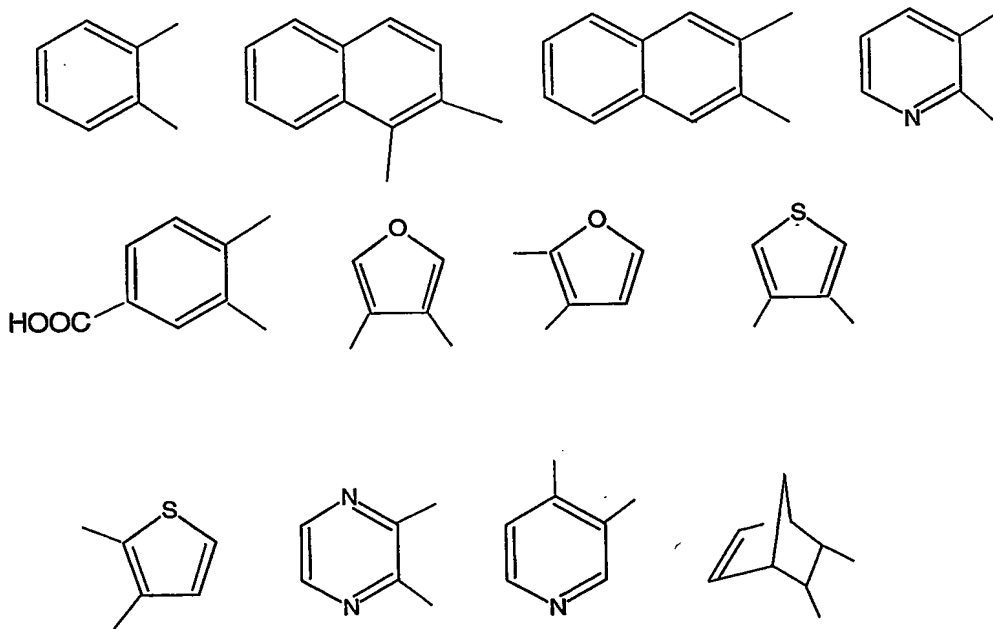
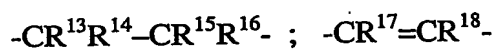
„Space“ steht für eine aliphatische, aromatische oder araliphatische Spacergruppe, vorzugsweise für  $-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ , 1,2- $C_6H_4$  und 1,4- $C_6H_4$ -, besonders bevorzugt  $-CH(CH_3)-$ .

Der gegebenenfalls substituierte Arylrest kann z. B. eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe sein, wobei eine unsubstituierte Phenylgruppe bevorzugt ist.

Der gegebenenfalls substituierte Heteroarylrest weist üblicherweise 5 oder 6 Ringatome auf, von denen 1 oder mehr (vorzugsweise 1 oder 2) Heteroatome sind, ausgewählt aus Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen. Bevorzugte Heteroarylreste weisen 1 Sauerstoffatom, 1 Schwefelatom oder 1-2 Stickstoffatome auf.

Geeignete Substituenten für den Aryl- und Heteroarylrest sind  $C_1$ - $C_4$  Alkylreste,  $C_1$ - $C_4$  Halogenalkylreste, Cyanogruppen,  $C_1$ - $C_4$  Alkoxyreste und  $-COOH$ . Die Zahl der Substituenten beträgt - falls vorhanden - üblicherweise 1-3; unsubstituierte Aryl- und Heteroarylreste sind aber bevorzugt.

Besonders bevorzugt wird Z ausgewählt aus:



wobei  $R^{13}$  bis  $R^{18}$  jeweils unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem  $C_1$ - $C_6$  Alkylrest ausgewählt werden. Von den Einheiten (D-1), (D-2), (D-3) und (D-4) sind (D-3) und (D-4) besonders bevorzugt.

Im Rahmen der Erfindung sind auch Polyvinylacetale mit mehreren verschiedenen Einheiten B und/oder C und/oder D verwendbar. Das Mengenverhältnis der Einheiten A, B, C und D in den erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetalen ist nicht besonders beschränkt, jedoch sind die Mengen vorzugsweise wie folgt:

Einheit A 20 bis 70 mol% (besonders bevorzugt 25 bis 50 mol%),

Einheit B 0,1 bis 25 mol% (besonders bevorzugt 1 bis 15 mol%),

Einheit C 10 bis 75 mol% (besonders bevorzugt 25 bis 65 mol%) und

Einheit D 1 bis 25 mol% (besonders bevorzugt 2 bis 15 mol%),

jeweils bezogen auf die Gesamtzahl Monomereinheiten im Acetalpolymer.

Sind mehrere verschiedene Einheiten B vorhanden, so bezieht sich die angegebene Menge auf die Gesamtheit aller Einheiten B. Für Einheiten C und D gilt entsprechendes.

Die Vinylalkohol/Vinylacetatcopolymere, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten sauren Polyacetale als Ausgangsmaterial dienen, sind vorzugsweise zu 70 bis 98 mol% hydrolysiert und besitzen üblicherweise ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht  $M_w$  von 20 000 bis 130 000 g/mol. Welches Copolymer als Ausgangsmaterial zur Synthese eingesetzt wird, hängt vom späteren Verwendungszweck des strahlungsempfindlichen Elements ab. Für Offsetdruckplatten werden bevorzugt Polymere mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht  $M_w$  von 35000 bis 130000 g/mol und einem Hydrolysegrad der Vinylacetatstruktureinheit von 80 bis 98 mol% benutzt.

Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetale eine Säurezahl von mindestens 10 mg KOH/g Polymer aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 30 mg KOH/g Polymer. Vorzugsweise beträgt die Säurezahl nicht mehr als 160 KOH/g Polymer, stärker bevorzugt nicht mehr als 140 KOH/g Polymer. Unter „Säurezahl“ wird dabei die Anzahl mg KOH verstanden, die zur Neutralisierung von 1 g Polymer benötigt wird.

Die sauren Polyvinylacetale können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Für die vorliegende Erfindung geeignete saure Polyvinylacetale und deren Herstellung sind z. B.

ausführlich in US 5,169,897, DE-C-19524851, DE-B-34 04 366 und DE-A-100 11 096 beschrieben.

Die verwendete Beschichtungslösung kann gegebenenfalls noch ein oder mehrere Additive enthalten, ausgewählt aus stabilisierenden Säuren (z.B. Phosphorsäure, Phosphonsäure, Diphosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzosulfonsäure, p-Hydroxybenzolsulfonsäure, 2-Methoxy-4-hydroxy-5-benzoylbenzolsulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Dipicolinsäure, 5-Nitro-naphthalin-1-phosphorsäure, 4-Chlorphenoxymethylphosphonsäure, Phenylmethylpyrazolonsulfonat-Natriumsalz, 2-Phosphonobutantricarbonsäure-1,2,4, 1-Phosphonoethantricarbonsäure-1,2,2 und 1-Hydroxyethan-1,1-disulfonsäure und Gemische davon), oberflächenaktiven Mitteln (z.B. anionische, kationische oder neutrale Tenside, wie siloxanhaltige Polymere, fluorhaltige Polymere und Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen), Dickungsmitteln (z.B. Carboxymethylcellulose), Weichmachern (z.B. Dibutylphthalat, Triarylphosphat, Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Dibutylsebakat, Triacetylglycerin und Gemische davon), Belichtungsindikatoren (z.B. 4-Phenylazodiphenylamin) und Kontrastfarbstoffen und -pigmenten zum Anfärben der Schicht (z.B. Rhodaminfarbstoffe, Kristallviolett, Ethylviolett, Azopigmente und -farbstoffe, Ruß, Titandioxid, Cyaninfarbstoffe, Anthrachinonpigmente, und Phthalocyaninfarbstoffe und -pigmente).

Die Menge an stabilisierenden Säuren beträgt vorzugsweise 0 bis 3 Gew% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew%. Die oberflächenaktiven Mittel können in einer Menge von z.B. 0 bis 10 Gew%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew% verwendet werden. Dickungsmittel werden üblicherweise in einer Menge von z.B. 0 bis 2 Gew%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew% verwendet. Von Weichmachern können z.B. 0 bis 10 Gew%, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 Gew% eingesetzt werden. Die Kontrastfarbstoffe und -pigmente können in einem Anteil von z.B. 0 bis 20 Gew%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew% verwendet werden. Die Menge der Belichtungsindikatoren beträgt vorzugsweise 0 bis 5 Gew%, besonders bevorzugt 0,3 bis 2 Gew%.

Es können außerdem anorganische und/oder organische Partikel vorhanden sein, die das Anlegen des Vakuums beim Belichten von Lithographie-Druckplattenvorläufer unterstützen. Geeignete Partikel sind z.B. Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliciumdioxid oder organische Partikel aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol oder Polyamid; sie sind zusammen mit Angaben für geeignete Partikelgrößen z.B. beschrieben in EP 161592, EP 527369 und US-A-4599299. Ihre Menge kann 0 bis 20 Gew% der Schicht betragen, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew%.

Die aufzubringende Lösung enthält vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew% des/der Diazoharze(s), besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew%. Die Gesamtmenge an Additiven beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew%.

Es ist entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren, dass das Diazoharz, das in alkalischen Lösungen lösliche oder quellbare Polymer mit Carboxylgruppen und gegebenenfalls Additive in einem Lösungsmittelgemisch gelöst werden, welches

- (i) 2 bis 9,9 Gew% 1-Methoxy-2-propanol,
- (ii) 20 bis 50 Gew% mindestens eines Ketons mit einem Siedepunkt unter 130°C,
- (iii) 20 bis 60 Gew% mindestens eines Alkanols mit einem Siedepunkt unter 120°C und
- (iv) 10 bis 30 Gew% Ethyllactat

umfasst, wobei sich die Gew%-Angaben auf das Lösungsmittelgemisch beziehen.

Die angegebenen Siedepunkte verstehen sich dabei als bei Atmosphärendruck ermittelte Siedepunkte.

Die Menge des Ketons (ii) beträgt vorzugsweise 25 bis 40 Gew%. Wenn ein Gemisch aus Ketonen verwendet wird, von denen jedes für sich einen Siedepunkt unter 130°C aufweist, bezieht sich die angegebene Menge des Ketons selbstverständlich auf die Gesamtmenge aller verwendeten Ketone. Beispiele geeigneter Ketone sind Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisopropylketon, Methyl-n-propylketon, Mesityloxid, Methylisobutylketon und Methyl-n-butylketon. Bevorzugt sind Aceton und Methylethylketon.

Die Menge des mindestens einen Alkanols (iii) beträgt vorzugsweise 30 bis 50 Gew%. Wenn ein Gemisch von Alkanolen verwendet wird, von denen jedes für sich einen Siedepunkt unter 120°C aufweist, bezieht sich die angegebene Menge des Alkanols selbstverständlich auf die Gesamtmenge aller verwendeten Alkanole.

Als Alkanole werden im Rahmen dieser Erfindung geradkettige oder verzweigte einwertige Alkohole R-OH verstanden, wobei R ein unsubstituierter Alkylrest ist.

Beispiele geeigneter Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sek-Butanol, tert-Butanol und Neopentylalkohol. Besonders bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

Die Menge des Ethyllactats beträgt vorzugsweise 10 bis 25 Gew%. Die Menge des 1-Methoxy-2-propanols beträgt vorzugsweise 5 bis 9,9 Gew%.

Die Konzentration der hergestellten Lösung, das heißt, wieviel g Feststoffe (Diazoharze, Carboxy-Polymere, Additive) in 100 g Lösungsmittelgemisch gelöst wurden, ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber im Hinblick auf die Auftragung mittels Schlitzbeschichtungsanlage vorzugsweise 1 bis 10 Gew%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew%; daraus resultiert dann eine Nassbeschichtung mit 100 bis 10 g/m<sup>2</sup> bzw. 50 bis 12,5 g/m<sup>2</sup>.

Das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Schicht beträgt vorzugsweise 0,1 bis 3 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

In wenigen Fällen kann das zusätzliche Aufbringen einer wasserlöslichen Deckschicht auf die strahlungsempfindliche Schicht von Vorteil sein. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u.a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere und Gelatine. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z.B. 0,1 bis 4 g/m<sup>2</sup> betragen, und besonders bevorzugt 0,3 bis 2 g/m<sup>2</sup>. Die erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufer haben jedoch auch ohne Deckschicht exzellente Eigenschaften. Die Deckschicht kann auch Mattierungsmittel (d.h. organische oder anorganischen Partikel mit 2 bis 20 µm Teilchengröße) enthalten, die bei der Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern. Eine Alternative dazu wäre, die strahlungsempfindlichen Schicht der Platte mit einer wässrigen Polymerlösung zu besprühen, was zu „Noppenbildung“ als Vakuumhilfe führt.

Die so hergestellten Druckplattenvorläufer werden in der dem Fachmann bekannten Weise mit UV-Strahlung belichtet und anschließend mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt. Die entwickelten Platten können auf übliche Weise mit einem Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt werden. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymeren, Netzmitteln und weiteren Zusätzen. Gegebenenfalls kann nach dem bildweisen Bestrahlen (d.h. vor dem Entwickeln) eine Wärmebehandlung bei 50 bis 180°C, vorzugsweise 90 bis 150°C, vorgenommen werden.

Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen die mechanische Festigkeit der druckenden Schichten durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder eine Flutbelichtung (z.B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung die entwickelte Platte zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nichtbildstellen so schützt, dass die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung ist, z.B. in US-A-4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen geschieht üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150-250°C. Druckplatten, die mit erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufern hergestellt wurden zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiele 1-3 und Vergleichsbeispiele 1-5

Beschichtungslösungen wurden in einem 300 Liter-Kessel hergestellt, in dem unter Rühren die in Tabelle 1 aufgelisteten Komponenten zu einem wie in Tabelle 2 genannten Lösungsmittelgemisch zugegeben wurden.

Tabelle 1

4,32 kg	Bindemittel A <sup>1)</sup> , B <sup>2)</sup> oder C <sup>3)</sup>
3,94 kg	Polykondensationsprodukt aus 1 mol 3-Methoxydiphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat
1,52 kg	Renol blue B2G-HW® (Kupferphthalocyanin-Pigment dispergiert in Polyvinylbutyral; erhältlich von HEOCHST)
0,05 kg	4-Phenyl-azo-diphenylamin
0,07 kg	Phosphorsäure
200 kg	Lösungsmittelgemisch (siehe Tabelle 2)

<sup>1)</sup> Binder A: entspricht Herstellungsbeispiel 6 von EP-B-752 430 (Polyvinylacetal mit folgenden Einheiten: Vinylalkohol; Vinylacetat; Acetalgruppen, abgeleitet von Acetaldehyd; Acetalgruppen, abgeleitet von Butyraldehyd; Acetal, abgeleitet von dem Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid und 2-(N-Methylamino)-acetaldehyd-dimethylacetal)

- <sup>2)</sup> Binder B: Polyvinylacetal-Binder, enthaltend 39,9 mol% Vinylalkohol; 1,2 mol% Vinylacetat; 15,4 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Acetaldehyd; 36,1 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Butyraldehyd; und 7,4 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von 4-Formylbenzoesäure
- <sup>3)</sup> Binder C: entspricht Beispiel 1 von EP-A-152 819 (Polyvinylacetal mit folgenden Einheiten: Vinylalkohol; Vinylacetat; Acetal, abgeleitet von Butyraldehyd; und Butyral, umgesetzt mit Maleinsäureanhydrid)



Tabelle 2

	Binde- mittel	Lösungsmittel gemischt <sup>1)</sup> [Gew%] <sup>2)</sup>	Ergebnisse
Beispiel 1	A	Dow PM 5,9% MEK 34,6% MeOH 39,8% EL 19,7%	Empfindlichkeit: Stufe 3 vollgedeckt, Stufe 8 frei Auflagenhöhe: > 100 000 Beschichtungsaussehen: sehr gut Entwickelbarkeit der Platte bei Lagerung der Beschichtungslösung: nach 48 Std. keine Abnahme der Entwickelbarkeit beobachtet
Beispiel 2	B	Dow PM 5,9% MEK 34,6% MeOH 39,8% EL 19,7%	Empfindlichkeit: Stufe 4 vollgedeckt, Stufe 8 frei Auflagenhöhe: > 100 000 Beschichtungsaussehen: sehr gut Entwickelbarkeit der Platte bei Lagerung der Beschichtungslösung: nach 48 Std. keine Abnahme der Entwickelbarkeit beobachtet
Beispiel 3	C	Dow PM 5,9% MEK 34,6% MeOH 39,8% EL 19,7%	Empfindlichkeit: Stufe 4 vollgedeckt, Stufe 8 frei Auflagenhöhe: > 100 000 Beschichtungsaussehen: sehr gut Entwickelbarkeit der Platte bei Lagerung der Beschichtungslösung: nach 48 Std. keine Abnahme der Entwickelbarkeit beobachtet
Vergleichs- beispiel 1 (DE 3807406)	B	Dow PM 5,9% MEK 34,6% MeOH 39,8% ML 19,7%	Empfindlichkeit: Stufe 4 vollgedeckt, Stufe 8 frei Auflagenhöhe: 70 000 Beschichtungsaussehen: sehr gut Entwickelbarkeit der Platte bei Lagerung der Beschichtungslösung: nach 24 Std. Standzeit der Lösung Abnahme der Entwickelbarkeit beobachtet
Vergleichs- beispiel 2 (DE 3807406)	B	Dow PM 50,0% MEK 20,0% MeOH 20,0% ML 10,0%	Empfindlichkeit: Stufe 3 vollgedeckt, Stufe 7 frei Auflagenhöhe: 50 000 Beschichtungsaussehen: nicht ausreichend Entwickelbarkeit der Platte bei Lagerung der Beschichtungslösung: nach 24 Std. Standzeit der Lösung Abnahme der Entwickelbarkeit beobachtet

Vergleichsbeispiel 3 (DE 3924812)	B	Dow PM MEK MeOH PC	40,0% 30,0% 29,5% 0,5%	Empfindlichkeit: Auflagenhöhe: Beschichtungsaussehen: Entwickelbarkeit der Platte bei Lagerung der Beschichtungslösung:	Stufe 2 vollgedeckt, Stufe 7 frei 40 000 akzeptabel nach 48 Std. keine Abnahme der Entwickelbarkeit beobachtet
Vergleichsbeispiel 4 (DE 3938788)	B	DEGM THF	48,0% 52,0%	Empfindlichkeit: Auflagenhöhe: Beschichtungsaussehen: Entwickelbarkeit der Platte bei Lagerung der Beschichtungslösung:	Stufe 2 vollgedeckt, Stufe 6 frei 30 000 nicht ausreichend nach 48 Std. keine Abnahme der Entwickelbarkeit beobachtet
Vergleichsbeispiel 5 (DE 4212081)	B	DAA	100 %	Es waren nicht alle Komponenten gelöst, und Beschichtungsdefekte wurden beobachtet	

1) MeOH = Methanol; Dow PM = 1-Methoxy-2-propanol; MEK = Methyläthylketon; EL = Ethyllactat; ML = Methylactat; PC = Propylencarbonat; DEGM = Diethylenglycolmonomethylether; DAA = Diacetonalcohol

2) Die angegebene Menge der einzelnen Lösungsmittel wurde, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Lösungsmittel eines Gemisches, berechnet.

Nach dem Filtrieren wurde die Beschichtungslösung auf einen elektrochemisch aufgerauten und anodisierten Aluminiumträger aufgebracht (Oxidgewicht des Trägers:  $3,3 \text{ g/m}^2$ ; mittlere Rauigkeit: etwa  $0,65 \text{ }\mu\text{m}$ ; der anodisierte Träger war einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure unterzogen worden). Für die Beschichtung wurde eine Schlitzbeschichtungsanlage verwendet, und die Beschichtung wurde in einem Durchlaufofen mit 5 Trockenzonen der folgenden Temperaturen getrocknet: Zone 1 =  $50^\circ\text{C}$ , Zone 2 =  $50^\circ\text{C}$ , Zone 3 =  $70^\circ\text{C}$ , Zone 4 =  $80^\circ\text{C}$  und Zone 5 =  $100^\circ\text{C}$ . Der beschichtete Träger wurde mit einer Bandgeschwindigkeit von  $45 \text{ m/min}$  durch den Ofen transportiert und das erhaltene Trockenschichtgewicht der lichtempfindlichen Beschichtung betrug etwa  $1 \text{ g/m}^2$ . Das beschichtete Band wurde in Platten von  $380 \times 610 \text{ mm}^2$  geschnitten und für weitere Beurteilungen verwendet.

Das äußere Aussehen der erhaltenen Plattenbeschichtungen (sogenannte „Kosmetik“) ist Tabelle 2 zu entnehmen; ein gutes Aussehen, d.h. eine gleichmäßige Beschichtung, wird als gute Kosmetik bezeichnet.

Die Platten wurden mit einer Metallhalogenidlampe (MH Burner, erhältlich von W. Sack) mit  $300 \text{ mJ/cm}^2$  belichtet; dabei wurde ein Silberfilmrasterstufenkeil mit einem Dichteumfang von 0,15 bis 1,95 verwendet, wobei die Dichteinkremente 0,15 betrugen.

Der belichtete Plattenvorläufer wurde mit einer Entwicklerlösung bestehend aus den folgenden Bestandteilen entwickelt:

- 3,4 Gewichtsteile REWOPOL®NLS 28
- 1,8 Gewichtsteile 2-Phenoxyethanol
- 1,1 Gewichtsteile Diethanolamin
- 1,0 Gewichtsteile TEXAPON® 842
- 0,6 Gewichtsteile NEKAL® Paste
- 0,2 Gewichtsteile 4-Toluolsulfonsäure
- 91,9 Gewichtsteile Wasser

Die Entwicklung wurde durch Eintauchen der belichteten Plattenvorläufer für 30 Sekunden in die Entwicklerlösung und anschließendes Verreiben der Entwicklerlösung auf der

Oberfläche für 30 Sekunden unter Verwendung eines Tampons durchgeführt. Anschließend wurde die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Bereiche der Beschichtung auf der Platte während die unbelichteten Bereiche entfernt wurden. Die Anzahl der vollständig gedeckten Stufen und die Nummer der ersten freien Stufe auf dem auf die Platte kopierten Stufenkeil wurde für die Beurteilung der Lichtempfindlichkeit der Platte verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

Für die Beurteilung der Auflagenstabilität wurde der lithographische Druckplattenvorläufer hergestellt, belichtet, entwickelt und abgespült, mit einer wässrigen Lösung von 0,5 % Phosphorsäure und 6 % Gummiarabikum abgerieben und schließlich auf einer Bogenoffsetdruckmaschine unter normalen Druckbedingungen eingesetzt. Die Anzahl der Kopien, die erhalten wurden, bis eine erste Abnutzung der Vollflächen auf der Platte beobachtet wurde, wurde als Auflagenhöhe festgehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

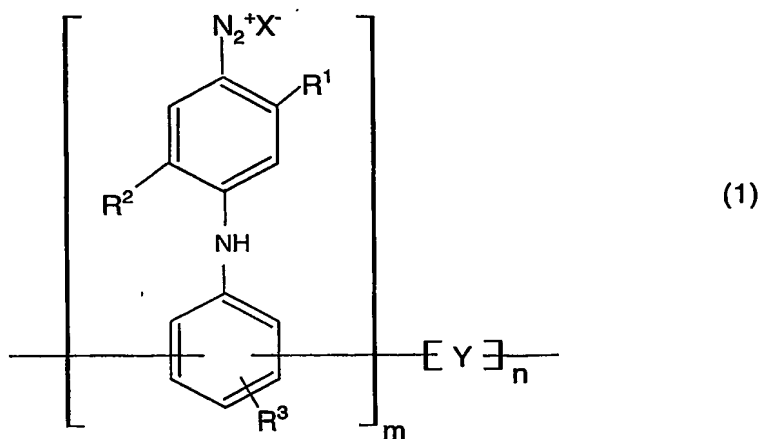
Um die Lagerstabilität der Beschichtungslösungen und die Auswirkungen auf damit hergestellte Druckplattenvorläufer zu beurteilen, wurden Druckplattenvorläufer einerseits mit einer frisch hergestellten und andererseits einer 24 bzw. 48 Stunden alten Beschichtungslösung hergestellt. Jeder dieser Druckplattenvorläufer wurde ohne vorherige Belichtung entwickelt: Die Ergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Aus einem Vergleich von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1 sowie Vergleichsbeispiel 2 wird klar, dass durch den Einsatz von Ethyllactat anstelle von Methyllactat die erzielte Auflagenhöhe deutlich gesteigert werden kann und außerdem die Lagerstabilität der Beschichtungslösung und die daraus resultierende Entwickelbarkeit der Platte verbessert wird.

Kodak Polychrome Graphics GmbH  
Case: KPG Inv. 01228  
u.Z.: G 3116 DE

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines negativ arbeitenden strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:
  - (1) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers,
  - (2) Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung auf den Träger mittels Schlitzbeschichtungsanlage, wobei die strahlungsempfindliche Zusammensetzung umfasst:
    - (a) mindestens ein negativ arbeitendes Diazoharz,
    - (b) mindestens ein in einer alkalischen Lösung lösliches oder quellbares Polymer mit Carboxylgruppen,
    - (c) ein Lösungsmittelgemisch, umfassend:
      - (i) 2-9,9 Gew% 1-Methoxy-2-propanol,
      - (ii) 20-50 Gew% mindestens eines Ketons mit einem Siedepunkt unter 130°C,
      - (iii) 20-60 Gew% mindestens eines Alkanols mit einem Siedepunkt unter 120°C, und
      - (iv) 10-30 Gew% Ethyllactat;und
    - (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, ausgewählt aus Stabilisator-säuren, Färbemitteln, Weichmachern, oberflächenaktiven Substanzen, Dickungsmitteln und Belichtungsindikatoren;und
  - (3) Trocknen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei dem negativ arbeitenden Diazoharz um ein Diazoharz der Formel (1) handelt:



wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest darstellen,

$R^3$  aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, einem Alkoxyrest und dem Rest  $-COOR$  ausgewählt wird,

$R$  ein Alkylrest ist,

$X^-$  ein anorganisches oder organisches Anion ist,

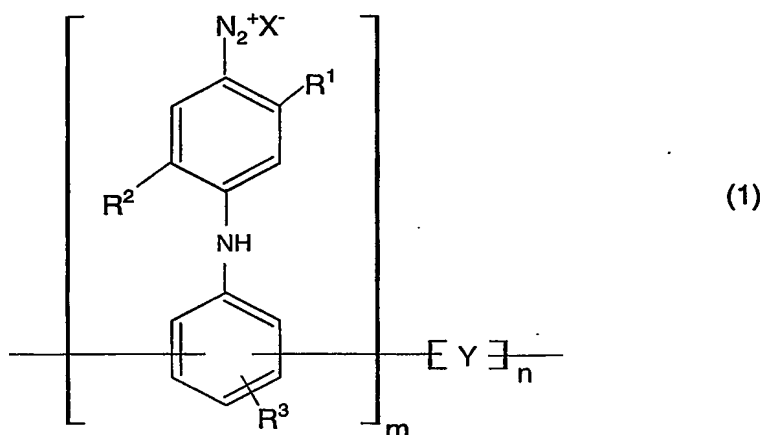
$Y$  eine Spacergruppe ist, die durch Co-Kondensation einer monomeren Diazo-Verbindung mit einer Verbindung, ausgewählt aus aliphatischen Aldehyden, aromatischen Aldehyden, Phenoletthern, aromatischen Thioethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Heterocyclen und organischen Säureamiden, in das Diazoharz eingebracht wird, und

$m/n$  0,5 bis 2 ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem in alkalischer Lösung löslichen oder quellbaren Polymer mit Carboxylgruppen um ein Polyvinylacetal-copolymer mit Carboxylgruppen handelt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei dem Keton (ii) um Methylethylketon handelt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei dem Alkanol (iii) um Methanol handelt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumplatte oder -folie handelt, die vor der Beschichtung mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen worden ist.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Feststoffgehalt der verwendeten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung 1-10 Gew% beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Träger in Form einer Bahn vorliegt und diese Bahn mit einer Geschwindigkeit von 10-120 m/min beschichtet wird.
9. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend:
  - (a) mindestens ein negativ arbeitendes Diazoharz,
  - (b) mindestens ein in einer alkalischen Lösung lösliches oder quellbares Polymer mit Carboxylgruppen,
  - (c) ein Lösungsmittelgemisch, umfassend:
    - (i) 2-9,9 Gew% 1-Methoxy-2-propanol,
    - (ii) 20-50 Gew% mindestens eines Ketons mit einem Siedepunkt unter 130°C,
    - (iii) 20-60 Gew% mindestens eines Alkanols mit einem Siedepunkt unter 120°C, und
    - (iv) 10-30 Gew% Ethyllactat;und
  - (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, ausgewählt aus Stabilisatorsäuren, Färbemitteln, Weichmachern, oberflächenaktiven Substanzen, Dickungsmitteln und Belichtungsindikatoren.
10. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei es sich bei dem Keton (ii) um Methylethylketon handelt.
11. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei es sich bei dem Alkanol (iii) um Methanol handelt.

12. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei es sich bei dem negativ arbeitenden Diazoharz um ein Diazoharz der Formel (1) handelt



wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest darstellen,

$R^3$  aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, einem Alkoxyrest und dem Rest  $-COOR$  ausgewählt wird,

$R$  ein Alkylrest ist,

$X^-$  ein anorganisches oder organisches Anion ist,

$Y$  eine Spacergruppe ist, die durch Co-Kondensation einer monomeren Diazo-Verbindung mit einer Verbindung, ausgewählt aus aliphatischen Aldehyden, aromatischen Aldehyden, Phenolettern, aromatischen Thioethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Heterocyclen und organischen Säureamiden, in das Diazoharz eingebracht wird, und  $m/n$  0,5 bis 2 ist.

13. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei es sich bei dem in alkalischer Lösung löslichen oder quellbaren Polymer mit Carboxylgruppen um ein Polyvinylacetalcopolymer handelt.



14. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei der Feststoffgehalt der verwendeten lichtempfindlichen Zusammensetzung 1-10 Gew% beträgt.
15. Strahlungsempfindliches Element, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
16. Verwendung eines Lösungsmittelgemisches, umfassend:
  - (i) 2-9,9 Gew% 1-Methoxy-2-propanol,
  - (ii) 20-50 Gew% mindestens eines Ketons mit einem Siedepunkt unter 130°C,
  - (iii) 20-60 Gew% mindestens eines Alkanols mit einem Siedepunkt unter 120°C, und
  - (iv) 10-30 Gew% Ethyllactat;zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements.
17. Verwendung gemäß Anspruch 16, wobei das strahlungsempfindliche Element unter Verwendung einer Schlitzbeschichtungsanlage hergestellt wird.

Kodak Polychrome Graphics GmbH  
Case: KPG Inv. 01228  
u.Z.: G 3116 DE

### **Zusammenfassung**

Es wird ein Verfahren zum Herstellen von lithographischen Druckplattenvorläufern mit einer Diazoharz enthaltenden Beschichtung beschrieben, wobei ein Lösungsmittelgemisch, umfassend

- (i) 2 bis 9,9 Gew% 1-Methoxy-2-propanol,
- (ii) 20 bis 50 Gew% mindestens eines Ketons mit einem Siedepunkt unter 130°C,
- (iii) 20 bis 60 Gew% mindestens eines Alkanols mit einem Siedepunkt unter 120°C, und
- (iv) 10 bis 30 Gew% Ethyllactat,

und eine Schlitzbeschichtungsanlage verwendet wird.